

# Síntese e avaliação de copolímero epoxidado na remoção de agente de guerra química organofosforado

Marcos Carvalho Barcellos\*  
e Alcino Palermo de Aguiar\*

## RESUMO

Este artigo reporta a síntese de copolímeros epoxidados empregando metacrilato de glicidila (80%) e divinil-benzeno (20%) empregando a polimerização em suspensão aquosa. A reação foi conduzida a 75°C por 24h. A reação empregou N,N'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) como iniciador, assim como uma mistura de metil-etil-cetona (MEC) e n-heptano (HEP) em diferentes proporções. Os copolímeros sintetizados foram caracterizados por densidade aparente, espectrometria de infravermelho, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo adicionalmente avaliados os valores de área específica, diâmetro e volume de poros. Os resultados mostraram que a condição de reação mais eficiente empregou uma proporção de diluentes MEC/HEP 70/30, sendo obtido rendimento de 95%. O material sintetizado foi avaliado no processo extrativo do organofosforado dietil-benzil-fosfonato (DBF) na concentração de 50mg/l e tempos de contato de 1, 3, 6 e 24 horas. Os resultados de extração apresentaram uma eficiência de 10-23% de remoção.

## PALAVRAS-CHAVE

Metacrilato de Glicidila; Divinil-benzeno; Copolímero epoxidado, extração, organofosforado.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos de análise e de novas tecnologias de defesa contra um ataque por agentes químicos tem papel estratégico fundamental no panorama mundial. Esse processo permite uma independência estratégica no controle ou detecção mais rigorosos de armas químicas<sup>1</sup>.

Entre os agentes químicos de guerra, os organofosforados são os mais utilizados, apesar de terem recebido restrições quanto a essa aplicação, pela *Chemical Weapons Convention* (CWC), em vigor desde 1997. O uso desses materiais é fundamentado no seu baixo custo, elevada toxicidade, fácil manufatura, bem como sua disponibilidade (uso em larga escala como pesticida)<sup>2,3</sup>.

Copolímeros reticulados com monômeros epoxidados vêm ganhando importância no contexto

\* Dep. Eng. Química, IME, RJ, Brasil.

científico em razão de várias possibilidades de modificações nas suas propriedades físicas e químicas<sup>4,5</sup>. Copolímeros reticulados com divinil-benzeno têm grande emprego como extratores em fase sólida<sup>6-7</sup>. Diversos trabalhos vêm estudando a síntese, a modificação química e o emprego desse material na remoção de poluentes de soluções aquosas.<sup>8-11</sup>

Nesse panorama, o objetivo deste artigo é reportar uma nova metodologia de síntese de copolímeros epoxidados à base de divinil-benzeno (DVB), metacrilato de glicidila (MAG), bem como avaliar esse material na remoção do organofosforado (DBF).

## EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram empregados os seguintes reagentes: divinil-benzeno comercial (45% de DVB, contendo uma mistura de DVB e etil-vinil-benzeno), gentilmente doado pela Nitriflex; iniciador  $\alpha, \alpha'$ -Azo-bis-isobutilnitrila (AIBN, Metacril); 2-Hidroxietil-celulose (HEC, Cellosize QP100MH – Union Carbide). Os demais reagentes foram comercialmente adquiridos: gelatina comercial, cloreto de sódio (J.T.Baker), metacrilato de glicidila (Aldrich), n-heptano, metil-etil-cetona e álcool etílico (Vetec), todos com grau P.A. As soluções aquosas foram preparadas utilizando água Milli-Q.

Preparação dos Copolímeros: estes foram sintetizados pela técnica de polimerização em suspensão aquosa via radical livre. Em um balão de três bocas de fundo redondo com capacidade para 1.000 ml, o qual foi acoplado a um agitador mecânico, um codensador de refluxo com um selo de óleo de silicone e um termômetro<sup>12-14</sup>. A fase aquosa foi constituída por 0,02% p/v de 2-hidróxi-etil-celulose, 0,02% de gelatina e 5% de cloreto de sódio. A 2-hidróxi-etil-celulose foi previamente

dissolvida em água, à temperatura ambiente, sob agitação constante, por 24 horas. A gelatina e o cloreto de sódio foram dissolvidos separadamente em água quente (~50°C) sob agitação magnética, sendo posteriormente resfriados à temperatura ambiente. As soluções não salinas foram previamente misturadas, e a solução de cloreto de sódio foi então adicionada, completando-se o volume de solução com água. A razão fase aquosa/fase orgânica utilizada foi de 3:1 (v/v).

A fase orgânica foi preparada pela dissolução de iniciador (AIBN), 1% dos mols totais, na mistura contendo os monômeros (MAG e DVB), à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Os copolímeros sintetizados, empregando 0,08mol de DVB e 0,32mol de MAG. À solução de monômeros foram adicionados os diluentes (MEC e HEP) em uma razão de 200% v/v em relação à quantidade total de monômeros.

Purificação dos copolímeros: os copolímeros foram purificados mediante filtração a vácuo, lavados com extrator Soxhlet com álcool etílico (24 horas), sendo posteriormente secos em estufa a 80-90°C por 24 horas<sup>15-16</sup>. Posteriormente as pérolas foram peneiradas, separando-se a faixa de granulometria entre 35 e 48 mesh.

Caracterização dos copolímeros: a caracterização do copolímero foi realizada por diferentes técnicas: a) técnica de infravermelho (FTIR – Perkin Elmer Spectrum 100); b) densidade aparente realizada, usando o método do cilindro graduado<sup>17-18</sup>; c) características ópticas e morfológicas foram observadas com um microscópio óptico Zeiss, stemi 2000 com magnificação de 100x, e microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM 5800LV), com magnificação de 5000x. As amostras foram cobertas com ouro, e a morfologia de sua superfície foi observada aplicando uma aceleração de 20Kv; d) Analisador Automático de Adsorção Física Micrometrics, ASAP

2010 – o diâmetro médio de poro e o volume médio de poro foram determinados pelo método BJH valendo-se das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em baixas temperaturas, e para a área específica foi utilizada a equação de BET, os quais foram obtidos a 77K, usando um aparato volumétrico de alto vácuo.

Determinação da curva de calibração: a análise quantitativa de DBF por espectrofotometria de ultravioleta (Varian – Cary 50) foi conduzida em um λ204nm. A curva de calibração foi plotada empregando soluções contendo diferentes concentrações de DBF (10, 20, 40 e 50 mg/l). A leitura de absorbância foi realizada em triplicata. O gráfico envolveu a correlação das absorbâncias *versus* concentração.

Ensaio de extração de DBF: uma solução padrão de 50 mg/l de DBF foi preparada com água Milli-Q. Uma massa de 0,200g de polímero foi colocada em tubo plástico de 50ml, ao qual foram adicionados 25ml de solução aquosa de DBF (50 mg/l). O tubo foi agitado por 1, 3, 6 e 24 h em agitador horizontal a 240rpm. Ao final do processo, foi retirada uma alíquota de 3ml, e avaliada sua concentração, empregando UV-vis. Esses ensaios foram feitos em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os copolímeros epoxidados foram sintetizados com uma razão de MAG/DVB de 80/20, empregando polimerização em suspensão aquosa (Figura 1).

Os copolímeros foram sintetizados utilizando diferentes proporções de metil-etil-cetona (MEC)

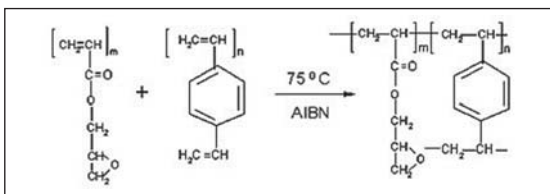


Figura1 – Síntese do copolímero epoxidado.

e n-heptano (HEP), diluentes solvatante e não solvatante, respectivamente. A proporção de diluição utilizada foi de 200%, sendo os rendimentos obtidos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Síntese dos copolímeros

Copolímero	Diluentes MEC / HEP (%)	Rend (%)
RMAG1	100 / 0	94
RMAG2	80 / 20	95
RMAG3	70 / 30	95
RMAG4	60 / 40	94

A caracterização física dos copolímeros sintetizados foi iniciada pela determinação da densidade aparente. Os valores de densidade aparente de 0,68g/ml (RMAG1), 0,52g/ml (RMAG2), 0,42g/ml (RMAG3) e 0,34g/ml (RMAG4) podem estar associados a uma diferença de porosidade dos materiais.

Os espectros de infravermelho apresentaram bandas do grupo éster<sup>19</sup>(1735cm<sup>-1</sup> e 1145cm<sup>-1</sup>), anel aromático *para*-substituído<sup>19</sup>( 1450cm<sup>-1</sup> e 800cm<sup>-1</sup>) e do anel epóxido<sup>19-20</sup>(1260cm<sup>-1</sup> e 907cm<sup>-1</sup>), evidenciando a formação do copolímero epoxidado (Figura 2).

A MO indicou a existência de pérolas esféricas (Figura 3). O copolímero RMAG3 apresentou pérolas com a morfologia preservada, enquanto os

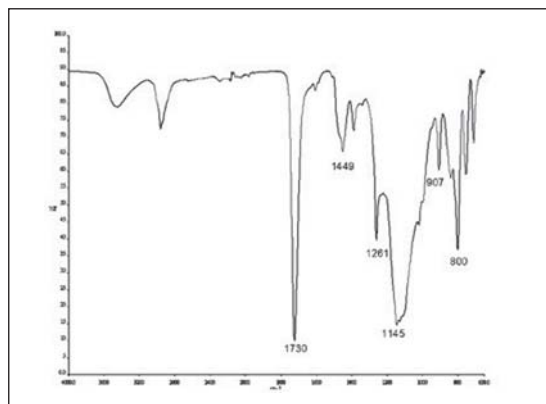


Figura 2 – FTIR do copolímero RMAG3.

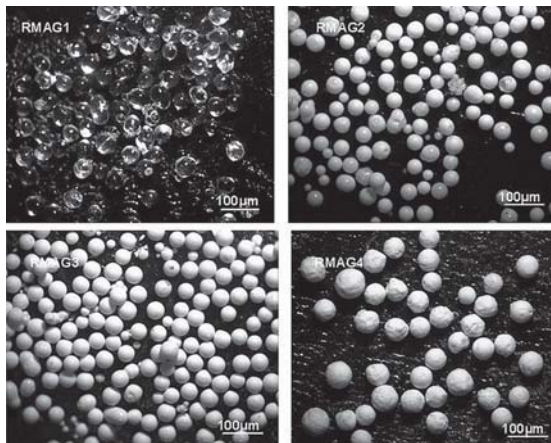


Figura 3 – MO dos copolímeros com aumento de 100x

copolímeros RMAG1, RMAG2 e RMAG4 possuíam pérolas com morfologia comprometida. Esse resultado pode estar associado com a estabilidade da suspensão nos diferentes diluentes empregados na síntese dos copolímeros.

O MO indicou que o copolímero RMAG1 foi constituído de pérolas translúcidas, o RMAG2 apresentou uma predominância de pérolas opacas, e os demais copolímeros demonstraram total opacidade das pérolas, indicando assim, aumento na porosidade do material sintetizado (Figura 3).

As imagens de MEV (Figura 4) indicaram maior heterogeneidade nas superfícies dos copolímeros sintetizados (RMAG4>RMAG3>RMAG2>RMAG1). Esse fato pode estar associado ao maior caráter não solvatante do diluente, ocasionado pelo maior percentual de n-heptano (Tabela 1).

O copolímero RMAG1, apresentando somente pérolas com aspecto translúcido, mostrou uma superfície mais homogênea. Esse fato pode indicar maior caráter de material microporoso.

Os resultados de área específica, diâmetro de poros e volume de poros para os copolímeros RMAG2, RMAG3 e RMAG4 foram determinados por meio de Analisador Automático de Adsorção Física (ASAP), e os resultados, apresentados na Tabela 2.

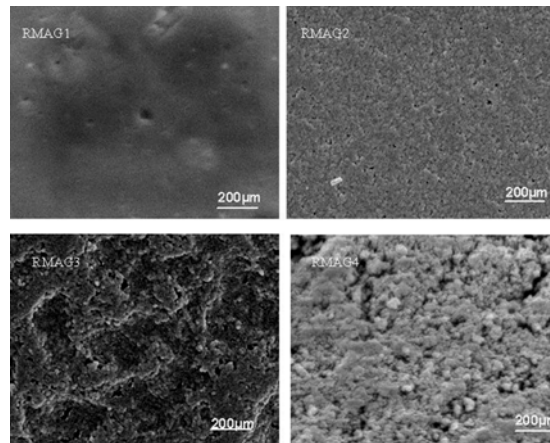


Figura 4 – MEV dos copolímeros aumento de 5000x

**Tabela 2 – Características da estrutura porosa dos diferentes copolímeros**

Copolímero	Área Superficial <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poros <sup>b</sup> (nm)	Volume médio de poros <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
RMAG2	10	103	0,03
RMAG3	36	193	0,17
RMAG4	16	312	0,12

a) equação BET do ASAP; b) equação BJH do ASAP

Finalmente, os resultados de diâmetro de poros na faixa de 20 a 500nm conferem aos copolímeros RMAG2, RMAG3 e RMAG4 características de mesoporosidade<sup>21</sup>.

Considerando os resultados obtidos no processo de caracterização, o copolímero RMAG3 foi selecionado para os estudos de extração do organofosforado DBF. Essa escolha foi fundamentada na maior homogeneidade física e morfológica desse copolímero.

A avaliação desse material na extração de DBF foi conduzida em processo batelada, empregando uma solução de 50mg/l do analito e 0,2g de RMAG3. Os ensaios foram conduzidos em diferentes tempos de contato (1, 3, 6 e 24 h), sendo os resultados apresentados na Figura 5. Os resultados apresentados nessa figura 5 indicam um aumento de 2,5 vezes

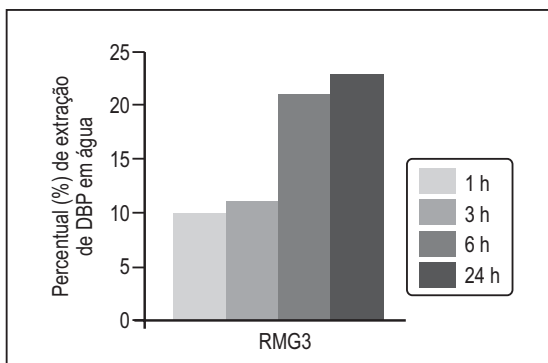


Figura 5 – Extração de 50mg/l de DBF empregando RMAG3.

na eficiência de extração ao longo do tempo nos ensaios de extração. Vale ressaltar que o copolímero apresentou baixa eficiência, considerando o aspecto cinético, assim como forneceu um discreto aumento quando alcançou uma situação de equilíbrio. Assim sendo, foi descartado qualquer outro ensaio empregando maiores tempos de contato.

Esses resultados podem estar relacionados com o baixo percentual de anéis aromáticos presentes em sua estrutura química, os quais permitiriam a remoção de DBF pelas interações  $\pi$ - $\pi$ <sup>22-23</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. Szinics, R., *Toxicology*, 2005, 214, 167-181
2. Chauhan, S. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2008, 26, 113-122.
3. Figueroa-Villar, J.D. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2009, 20, 407-428.
4. Bicaç, N. *Reactive & functional polymers*, 2003, 54, 141-147.
5. Nakayama, M. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 561, 183-190
6. Coutinho, F.M.B. *Química Nova*. 2004, 27, 754-762.
7. Aguiar, A.P. *Polymer Bulletin*, 2005, 55, 61-70
8. Aguiar, A.P. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93, 972-976
9. Barcellos M.C. Dissertação (Mestrado em Química, IME, 2005).
10. Santa Maria, L.C. *Materials Letters*, 2006, 60, 1412-1415
11. Jandrey A.C. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*. 2007, 24, 53-56.
12. Okay, O. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25, 711-779.
13. Oliveira J.B. *European polymer Journal*, 2003, 39, 291-296.
14. Scampini, Z. G. *Materials Letters*, 2004, 58, 3933-3938.
15. Rodrigues J.R. Dissertação (Mestrado em Química, IME, 2007).
16. Riqueza E. C. Tese (Doutorado em Química). IME, 2007.
17. Rabelo D. Dissertação (Mestrado em Polímeros), UFRJ, 1993.
18. Aguiar, A.P. *Materials Letters*, 2007, 61, 1190-1196.
19. Silverstein, R.M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6.ed. Guanabara Koogan. 1998.
20. Atia A.A. *Separation and Purification Technology*, 2005, 42, 111-116.
21. Teixeira V.G. *Química Nova*, 2001, 24, 808-818.
22. Liska I. *Journal of Chromatography A*, 2000, 885, 3-16.
23. Marcé R.M. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152, 14-31.

## CONCLUSÃO

Este artigo desenvolveu nova metodologia de síntese de copolímeros epoxidados, usando metil-etil-cetona e n-heptano como diluentes. Os copolímeros foram produzidos em excelentes rendimentos (95%). A mistura de diluentes contendo uma proporção de MEC/HEP 70/30 forneceu o copolímero com as melhores características físicas e morfológicas. A baixa eficiência (~23%) na remoção do organofosforado (DBF) pode estar associada ao baixo teor de anéis aromáticos presentes no copolímero. Estudos envolvendo a modificação química com o objetivo de aumentar sua hidrofiliade e potenciais interações adicionais estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Síntese Orgânica do Instituto Militar de Engenharia.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERJ pelo suporte financeiro.